

UNIVERSITÉ PAUL SABATIER,
MAÎTRISE DE PHYSIQUE-UM2,

UFR PHYSIQUE-CHIMIE-AUTOMATIQUE
PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES

Session de Juin 2000

Examen du 2 Mai 2000, 13H30-15H30

Amphis Grignard & Ampère

Questions de Cours :

Note : dans chaque cas on sera TRÈS attentif à donner la définition de tous les termes et symboles utilisés.

1. Soient X_1, \dots, X_L et F_1, \dots, F_L les intégrales premières d'un système thermodynamique et leurs quantités conjuguées. Donner, *sans démonstration, ni commentaires*, l'expression de la variation dS de l'entropie de ce système produite par un changement d'équilibre infinitésimal.
2. Quelles sont les quantités conjuguées des intégrales premières suivantes :
 - (a) l'énergie E ,
 - (b) le nombre de particules N_i de l'espèce chimique i ,
 - (c) l'impulsion (quantité de mouvement) totale \vec{p} ,
 - (d) le volume V .
3. Écrire l'équation de continuité pour le courant et la densité associés à l'intégrale première X_α . À titre d'illustration, donner cette équation dans le cas où X_α est le nombre total de particules.
4.
 - (a) Donner l'expression de l'équation de la chaleur.
 - (b) Donner la solution $T(\vec{r}, t)$ de cette équation pour une source ponctuelle de températures T_0 située à l'origine des coordonnées.
 - (c) Par une analyse dimensionnelle, montrer que les deux membres de l'équation donnant la solution précédente, ont même dimension.
 - (d) Montrer que la température est constante sur des sphères concentriques dont on calculera le rayon en fonction du temps.

Problème : CALCUL DE L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE PAR LA MÉTHODE DE BOLTZMANN (1872)

0)- Introduction : On considère un gaz dilué formé de molécules identiques de masse m . On notera $f(\vec{r}, \vec{p}; t)$ la densité monoparticulaire dans l'espace des phases. On supposera le gaz enfermé dans une boîte Λ de diamètre fini.

Boltzmann suppose que le gaz est suffisamment dilué pour que les collisions à trois corps et plus deviennent négligeables. De plus les molécules sont *indiscernables* et leur mouvement microscopique est *invariant par renversement du temps*.

I)- L'équation de Boltzmann : cette partie est un commentaire sur la signification de l'équation de Boltzmann.

1. La densité monoparticulaire est solution de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = I(f). \quad (1)$$

Expliquer l'origine physique de chacun des termes de l'équation (1).

2. Le terme $I(f)$, appelé *terme de collision*, s'écrit sous la forme :

$$I(f)(\vec{r}, \vec{p}_1; t) = - \int_{\mathbb{R}^9} d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W(\underline{p}) \delta_{\underline{p}} \delta_{\epsilon} [f_1 f_2 - f_3 f_4], \quad (2)$$

où l'on a posé :

$$\begin{aligned} \underline{p} &= (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \vec{p}_4) & W(\underline{p}) &= W(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \vec{p}_4), \\ \delta_{\underline{p}} &= \delta(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4) & \delta_{\epsilon} &= \delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_3^2}{2m} - \frac{p_4^2}{2m}\right), \end{aligned}$$

et :

$$f_i = f(\vec{r}, \vec{p}_i; t), \quad i = 1, 2, 3, 4$$

- Expliquer ce que représentent les deux mesures ("fonctions") de Dirac.
- Expliquer la signification du terme $W(\underline{p})$.
- Donner une explication intuitive permettant de justifier la présence du terme $f_1 f_2 - f_3 f_4$.
- Expliquer pourquoi la même valeur de \vec{r} et de t apparaît dans le terme $f_1 f_2 - f_3 f_4$.

Remarque 1 (i) *L'indiscernabilité des molécules implique que W ne change pas si on échange \vec{p}_1 avec \vec{p}_2 ou si on échange \vec{p}_3 avec \vec{p}_4 .*

(ii) *La symétrie de renversement du temps du mouvement microscopique implique que W ne change pas si on échange (\vec{p}_1, \vec{p}_2) avec (\vec{p}_3, \vec{p}_4) .*

II)- Le Théorème H : Boltzmann introduit la fonction :

$$H_f(t) = \int_{\Lambda} d^3 r \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p f(\vec{r}, \vec{p}; t) \ln f(\vec{r}, \vec{p}; t), \quad (3)$$

- Calculer dH_f/dt en s'aidant de la formule (1)
- Par intégrations par parties, montrer que les termes $\vec{p}/m \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f$ et $\vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f$ ne contribuent pas à dH_f/dt . En déduire que :

$$\frac{dH_f}{dt} = \int_{\Lambda} d^3 r \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p [\ln f(\vec{r}, \vec{p}; t) + 1] I(f)(\vec{r}, \vec{p}; t) \quad (4)$$

3. En utilisant les symétries induites par l'*indiscernabilité* des molécules et par le *renversement du temps* de leur mouvement microscopique, (cf. Remarque 1), déduire de l'équation (4) que :

$$\frac{dH_f}{dt} = -\frac{1}{4} \int_{\Lambda} d^3r \int_{\mathbb{R}^{12}} d^{12}\underline{p} W(\underline{p}) \delta_{\underline{p}} \delta_{\epsilon} [f_1 f_2 - f_3 f_4] [\ln f_1 f_2 - \ln f_3 f_4] . \quad (5)$$

4. Soient x et y deux nombres réels strictement positifs. Montrer que $(x - y) (\ln x - \ln y) \geq 0$.
5. Déduire des deux questions précédentes que :

$$\frac{dH_f}{dt} \leq 0 . \quad (6)$$

En conclure que l'équilibre thermodynamique ne peut être atteint que si $dH_f/dt = 0$.

6. L'équation de Boltzmann est-elle invariante par renversement du temps ? Expliquer pourquoi.

III)- Calcul de l'état d'équilibre : On suppose maintenant que la distribution $f(\vec{r}, \vec{p}; t)$ décrit un équilibre thermodynamique, de sorte que $dH_f/dt = 0$.

1. À partir des équations (5) (2) et de la partie I.2, montrer que :

$$\ln f_1 + \ln f_2 = \ln f_3 + \ln f_4 \quad \forall(\vec{r}, t) . \quad (7)$$

à condition que les impulsions $(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \vec{p}_4)$ sont choisies de sorte que :

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_3 + \vec{p}_4, \quad \text{et} \quad \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} = \frac{p_3^2}{2m} + \frac{p_4^2}{2m}, \quad (8)$$

2. Pour calculer les solutions d'équilibre, on dérive l'équation (7) par rapport à chacun des \vec{p}_i en tenant compte des contraintes (8). En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange, en déduire que l'on peut trouver des fonctions $\beta(\vec{r}, t)$ et $\vec{\lambda}(\vec{r}, t)$ telles que :

$$\vec{\nabla}_{\vec{p}} \left(\ln f + \beta \left(\frac{p^2}{2m} - \vec{\lambda} \cdot \frac{\vec{p}}{m} \right) \right) = 0 . \quad (9)$$

En déduire que :

$$f(\vec{r}, \vec{p}; t) = f_0 e^{-\beta(\vec{p} - \vec{\lambda})^2/2m}, \quad (10)$$

où f_0 , β et $\vec{\lambda}$ sont des fonctions de (\vec{r}, t) seulement.

3. À partir de l'équation (10) calculer :
- La densité de particules $\rho(\vec{r}, t)$.
 - Le courant de particules $\vec{j}(\vec{r}, t)$.
 - La densité d'énergie cinétique des molécules $u(\vec{r}, t)$.

4. On suppose maintenant l'équilibre tel que ρ soit une constante indépendante de la position et du temps, que le courant \vec{j} soit nul et que la densité d'énergie u soit égale à $(3/2)k_B T \rho$ où T est la température du gaz. Calculer alors $\vec{\lambda}$, β et f_0 . En déduire la forme de la distribution d'équilibre f .

★ ★ ★

Remarques Concernant la Correction des Copies

1. Des erreurs se sont glissées dans l'énoncé. Il en a été tenu compte lors de la correction. L'énoncé ci-dessus corrige ces erreurs. Elles concernent :
 - (a) une modification du texte de la question I.4.a;
 - (b) le signe de l'équation (2);
 - (c) l'apparition du terme $-1/4$ dans l'équation (5);
 - (d) le changement de l'inégalité (6);
 - (e) la modification de la rédaction de la question III.1;
 - (f) une erreur de signe dans l'équation (9);
2. Tous les étudiants ont écrit que la "fonction" de Dirac prenait soit la valeur 0 soit la valeur 1.

C'EST FAUX !!!

Tout d'abord $\delta(x)$ N'EST PAS UNE FONCTION, c'est une *mesure* ou encore une *distribution* (au sens de L. Schwartz). Elle est définie de sorte que pour tout intervalle $[a, b]$, alors $\int_a^b dx \delta(x) = 1$ si $0 \in [a, b]$ et $\int_a^b dx \delta(x) = 0$ si $0 \notin [a, b]$. Un peu de réflexion montre que si $\delta(0) = 1$ une telle intégrale serait toujours nulle.

3. Dans l'équation (2), $W(p)$ N'A PAS la dimension de l'inverse d'un temps. Nous sommes ici dans une situation différente de celle du modèle de Lorentz, dans lequel les cibles sont infiniment lourdes. Ici cibles et projectiles sont formés des mêmes molécules.
4. Presqu'aucun étudiant n'a compris que dans le passage de II.2 à II.3, il fallait changer le nom de la variable d'intégration \vec{p} pour l'appeler \vec{p}_1 .
5. Il est remarquable de constater qu'une fraction (minoritaire) des étudiants ont compris comment passer de l'équation (4) à l'équation (5); néanmoins tous ont tout de même fait une erreur de calcul qui, si elle avait été détectée, aurait permis de deviner l'absence du préfacteur $1/4$ devant l'intégrale. On a donc triché pour être en conformité avec l'énoncé. Cette absence d'attitude critique est très inquiétante pour des étudiants qui peuvent ensuite se retrouver dans le cycle long de la thèse.

Corrigé

Questions de Cours :

1)-
$$dS = \sum_{\alpha=1}^N F_{\alpha} \cdot dX_{\alpha} .$$

2)- Les quantités conjuguées sont les suivantes :

1. **Énergie** : E , $\rightarrow 1/T$, où T est la température du système.
2. **Nombre de particules** N_i $\rightarrow -\mu_i/T$, où μ_i est le *potentiel chimique* de l'espèce i .
3. **Impulsion totale** \vec{p} , $\rightarrow -\vec{v}/T$, où \vec{v} est la vitesse locale du fluide.
4. **Volume** V $\rightarrow P/T$, où P est la pression locale.

3)- L'équation de continuité fait intervenir la *densité volumique* ρ_{α} de X_{α} définie de sorte que la valeur de l'intégrale première $X_{\alpha}(\Lambda, t)$ pour la partie du système contenue dans le sous ensemble Λ de l'espace, à l'instant t , soit égale à $\int_{\Lambda} d^3\vec{r} \rho_{\alpha}(\vec{r}, t)$. Elle fait intervenir aussi le courant \vec{j}_{α} défini de sorte que la variation, par unité de temps, de $X_{\alpha}(\Lambda, t)$ soit donnée par $\int_{\partial\Lambda} d\vec{\sigma}(\vec{r}) \vec{j}_{\alpha}(\vec{r}, t)$, où $d\vec{\sigma}$ est l'élément de surface du bord $\partial\Lambda$ de Λ . Avec ces notations, l'équation de continuité est donnée par :

$$\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_{\alpha} = 0 .$$

Dans le cas particulier pour lequel $X = N$ est le nombre total de particules, ρ est la densité volumique de particules, tandis que \vec{j} est le courant de particules qui satisfait $\vec{j} = \vec{v}\rho$, où \vec{v} est la vitesse locale du fluide. Ainsi :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{v}\rho = 0 .$$

4)-

1. **Équation de la chaleur** : si $T(\vec{r}, t)$ est la température du système en \vec{r} à l'instant t , en supposant le système isotrope

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta T = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

Dans cette expression, a est la *diffusivité thermique* du milieu. Elle est donnée par le quotient $a = \lambda/\rho c_p$, où λ est la *conductivité thermique*, ρ est la *masse volumique* et c_p est la *capacité calorifique à pression constante*.

2. Pour une source ponctuelle de températures T_0 située à l'origine des coordonnées la solution est donnée par :

$$T(\vec{r}, t) = \frac{T_0}{(4\pi at)^{3/2}} e^{-r^2/4at} .$$

3. **Analyse dimensionnelle :** l'équation de la chaleur montre que la dimension physique de a est définie par $\theta T^{-1} = [a]\theta L^{-2}$, θ désignant la dimension de la température. Ainsi $[a] = L^2 \cdot T^{-1}$, de sorte que $[4at]$ a la dimension du carré d'une longueur et que $r^2/4at$ est sans dimension. Par ailleurs, la température $T(\vec{r}, t = 0)$, à l'instant initial, est donnée par $T_0 \delta(\vec{r})$. Or la mesure de Dirac $\delta(\vec{r})$ est telle que son intégrale sur un volume quelconque Λ est le nombre sans dimension valant 1 si Λ contient l'origine de l'espace et 0 autrement. Ainsi la dimension de la mesure de Dirac est-elle $[\delta] = L^{-3}$, de sorte que $[T_0] = \theta L^3$. Comme $[(4\pi at)^{3/2}] = L^3$ est un volume, $[T_0/(4\pi at)^{3/2}] = \theta$ a donc les dimensions d'une température.
4. À l'instant t , la température $T(\vec{r}, t)$ est constante sur les sphères $r^2/4at = \text{const.}$. Le rayon r de ces sphères croît donc comme \sqrt{t} .

PROBLÈME :

On rappelle que la densité monoparticulaire $f(\vec{r}, \vec{p}; t)$ est définie de sorte que $f(\vec{r}, \vec{p}; t) d^3\vec{r} d^3\vec{p}$ soit le nombre de molécules du gaz dont la position est située dans un volume $d^3\vec{r}$ autour de \vec{r} et dont l'impulsion est située dans un volume $d^3\vec{p}$ autour de \vec{p} , à l'instant t . De manière équivalente, f peut être définie par

$$f(\vec{r}, \vec{p}; t) = \sum_{i=1}^N \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}_i(t)) ,$$

où N est le nombre de molécules du gaz, $\vec{r}_i(t)$ et $\vec{p}_i(t)$ sont la position et l'impulsion de la molécule $n^0 i$ à l'instant t .

I)- L'équation de Boltzmann :

I.1)- La densité monoparticulaire est solution de l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f + \vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = I(f) . \quad (11)$$

Le membre de gauche n'est autre que la *dérivée totale* par rapport au temps. Celle-ci se décompose en trois termes :

- (i) la *dérivée partielle* $\partial f / \partial t$ qui vient de la dépendance explicite de f par rapport au temps.
- (ii) le terme de *dérive* $\vec{p}/m \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f$ provenant du déplacement intrinsèque local du fluide (vitesse moyenne du fluide dans un volume mésoscopique autour de \vec{r}).
- (iii) le terme d'*accélération* $\vec{F}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f$ résumant l'action des forces extérieures appliquées sur un volume mésoscopique autour de \vec{r} .

Le membre de droite $I(f)$ est le *terme de collision*. Il fournit la variation temporelle de f due aux collisions entre particules.

I.2)- (a) Les deux mesures de Dirac apparaissant dans $I(f)$ sont données par :

$$\delta_{\underline{p}} = \delta(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4) \quad \text{et} \quad \delta_{\epsilon} = \delta\left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{p_3^2}{2m} - \frac{p_4^2}{2m}\right),$$

La première exprime la *conservation de l'impulsion* lors d'une collision à deux corps. En effet les quatre impulsions $\underline{p} = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \vec{p}_4)$ représentent respectivement les impulsions (\vec{p}_1, \vec{p}_2) des deux particules avant le choc, tandis que (\vec{p}_3, \vec{p}_4) représentent celles des deux particules après le choc. La loi de conservation des impulsions implique $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_3 + \vec{p}_4$. Ainsi dans l'intégrale, il faut exclure toutes les configurations \underline{p} pour lesquelles cette relation est violée, d'où la présence du terme $\delta(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4)$.

La deuxième mesure de Dirac exprime de même la *conservation de l'énergie*. Lors du choc l'énergie cinétique totale est conservée (les deux particules échangent de l'énergie sous l'action des forces qui les relient). Ainsi on doit avoir $p_1^2/2m + p_2^2/2m = p_3^2/2m + p_4^2/2m$ d'où la présence du terme δ_{ϵ} .

(b) Le terme $W(\underline{p})$ représente la densité de probabilité, par unité de volume de l'espace des impulsions, pour qu'une paire de particules, d'impulsions (\vec{p}_1, \vec{p}_2) avant le choc, acquière les impulsions (\vec{p}_3, \vec{p}_4) après le choc. W est donc en général calculable à l'aide de la *section efficace de collision* à deux corps.

(c) On rappelle que $I(f)(\vec{r}, \vec{p}; t)$ représente la variation totale de f par unité de temps induite par les collisions à deux corps. Cette variation se décompose en deux contributions :

(i) une partie des molécules ayant l'impulsion initiale \vec{p} acquiert une impulsion différente. Ces molécules s'échappent du volume $d^3\vec{r} d^3\vec{p}$ autour de (\vec{r}, \vec{p}) et contribuent à *diminuer* f . En négligeant les *corrélations* entre régions distinctes de l'espace des phases, le nombre des paires de molécules d'impulsions initiales situées dans un volume $d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2$ autour de (\vec{p}_1, \vec{p}_2) avant le choc, est donné par $f_1 f_2 d^3\vec{p}_1 d^3\vec{p}_2$. D'où l'apparition du terme $f_1 f_2$. Le signe *négatif* en face de ce terme provient de ce qu'il contribue à *diminuer* f .

(ii) une autre partie des molécules acquiert, *après le choc*, l'impulsion \vec{p} . Ces molécules contribuent à *augmenter* f . Pour calculer leurs contribution il suffit d'échanger les rôles de (\vec{p}_1, \vec{p}_2) et de (\vec{p}_3, \vec{p}_4) , en utilisant l'invariance du *mouvement microscopique* par renversement du temps. C'est ce qui explique l'apparition du terme $f_3 f_4$. Le signe *positif* en face de ce terme provient de ce qu'il contribue à *augmenter* f .

(d) La position \vec{r} apparaissant dans chacun des quatre termes f_i est en effet la même, car c'est la *position* où se produit le choc dans l'espace. En toute rigueur, cependant, cette position n'est pas un point mais une région de la taille d'une molécule, à savoir une taille *microscopique*. À l'échelle *mésoscopique* cette région peut-être considérée comme ponctuelle : c'est l'*approximation locale*.

De même, le temps t , apparaissant dans les f_i , est celui auquel les collisions considérées dans l'intégrale $I(f)$ se produisent. En toute rigueur, encore une fois, la collision se déroule sur une certaine durée appelée *durée de collision*. Mais, en raison de la densité faible du gaz, la durée de collision est petite devant le temps séparant deux collisions, de sorte que l'on peut considérer la collision comme *instantanée*.

II)- Le Théorème H :

II.1)- L'équation (3) conduit à

$$\frac{dH_f}{dt} = \int_{\Lambda} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \ln f) , \quad (12)$$

II.2)- En s'aidant de l'équation de Boltzmann (1), il vient :

$$\frac{dH_f}{dt} = \int_{\Lambda} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p (1 + \ln f) \left(-\frac{\vec{p}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f - \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f + I(f) \right) \quad (13)$$

Considérons le premier terme du membre de droite. Nous remarquons d'abord que :

$$(1 + \ln f) \vec{\nabla}_{\vec{r}} f = \vec{\nabla}_{\vec{r}} (f \ln f) .$$

Par ailleurs la contribution de ce terme à l'intégrale peut s'écrire :

$$- \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \frac{\vec{p}}{m} \cdot \int_{\Lambda} d^3r \vec{\nabla}_{\vec{r}} (f \ln f) .$$

Dans cette dernière intégrale, le produit scalaire $\vec{p} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}}$ est une somme de trois termes similaires. Le premier s'écrit :

$$- \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \frac{p_x}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial}{\partial x} (f \ln f) .$$

Les deux autres termes s'écrivent de façon similaire en échangeant les rôles joués par x, y, z successivement. Dans l'expression précédente, nous avons implicitement supposé que f est définie partout dans l'espace des phases avec comme convention $f(\vec{r}, \vec{p}; t) = 0$ si $\vec{r} \notin \Lambda$. Comme la boîte Λ est *bornée* dans l'espace, il s'ensuit que l'on peut trouver $R > 0$ tel que, si $|x| \geq R$ alors, $f(\vec{r}, \vec{p}; t) = 0$. Mais comme la fonction $f \mapsto f \ln f$ est continue sur \mathbb{R}_+ et s'annule en $f = 0$, l'intégrale sur x s'effectue sans peine pour donner :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial}{\partial x} (f \ln f) = (f \ln f) \Big|_{x=-\infty}^{x=+\infty} = 0 .$$

Il s'ensuit que, le premier terme du membre de droite de l'équation (13) s'annule.

De même, par un argument similaire, le second terme du membre de droite de l'équation (13) s'écrit sous la forme :

$$- \int_{\Lambda} d^3r \vec{F}(\vec{r}; t) \cdot \int_{\mathbb{R}^3} d^3p \vec{\nabla}_{\vec{p}} (f \ln f) .$$

Nous remarquons que la force \vec{F} ne dépend pas de l'impulsion ici (ce qui est vrai s'il n'y a ni champ magnétique, ni force de Coriolis, ce que nous supposons). De sorte que le même argument que précédemment, obtenu en échangeant les rôles de \vec{r} et de \vec{p} , conduit à décomposer le produit scalaire en trois termes similaires, dont le premier, après avoir effectué l'intégration, fournit :

$$- \int_{\Lambda} d^3r F_x(\vec{r}; t) \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z (f \ln f) \Big|_{p_x=-\infty}^{p_x=+\infty} = 0 ,$$

car la densité f s'annule à l'infini dans l'espace des impulsions. Les deux autres contributions du produit scalaire sont nulles par le même argument.

L'équation (13) se réduit donc à :

$$\frac{dH_f}{dt} = \int_{\Lambda} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3p (1 + \ln f) I(f) , \quad (14)$$

comme indiqué dans la question posée.

II.3)- L'équations (2) permet de réécrire (14) sous la forme :

$$\frac{dH_f}{dt} = - \int_{\Lambda} d^3r \int_{\mathbb{R}^{12}} d^3p_1 d^3p_2 d^3p_3 d^3p_4 W(\underline{p}) \delta_{\underline{p}} \delta_{\epsilon} [f_1 f_2 - f_3 f_4] (1 + \ln f_1) . \quad (15)$$

L'*indiscernabilité* permet d'échanger les rôles de \vec{p}_1 et de \vec{p}_2 sans changer ni $W(\underline{p})$, ni $\delta_{\underline{p}}$, ni δ_{ϵ} . Comme $f_1 f_2 = f_2 f_1$, le seul terme qui change est $\ln f_1$, lequel devient $\ln f_2$. D'où :

$$\frac{dH_f}{dt} = - \int_{\Lambda} d^3 r \int_{\mathbb{R}^{12}} d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W(\underline{p}) \delta_{\underline{p}} \delta_{\epsilon} [f_1 f_2 - f_3 f_4] (1 + \ln f_2) . \quad (16)$$

Additionnons (15) et (16), et utilisons la propriété fondamentale du logarithme, $\ln f_1 + \ln f_2 = \ln (f_1 f_2)$, pour obtenir :

$$2 \frac{dH_f}{dt} = - \int_{\Lambda} d^3 r \int_{\mathbb{R}^{12}} d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W(\underline{p}) \delta_{\underline{p}} \delta_{\epsilon} [f_1 f_2 - f_3 f_4] (2 + \ln (f_1 f_2)) . \quad (17)$$

La symétrie de *renversement du temps microscopique* conduit à permettre l'échange de (\vec{p}_1, \vec{p}_2) avec (\vec{p}_3, \vec{p}_4) sans changer ni $W(\underline{p})$, ni $\delta_{\underline{p}}$, ni δ_{ϵ} . Par contre, le terme $[f_1 f_2 - f_3 f_4]$ change de signe dans ce changement de variable, tandis que $2 + \ln (f_1 f_2)$ se transforme en $2 + \ln (f_3 f_4)$. Nous pouvons donc réécrire (17) sous la forme :

$$2 \frac{dH_f}{dt} = + \int_{\Lambda} d^3 r \int_{\mathbb{R}^{12}} d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W(\underline{p}) \delta_{\underline{p}} \delta_{\epsilon} [f_1 f_2 - f_3 f_4] (2 + \ln (f_3 f_4)) . \quad (18)$$

En ajoutant (17) et (18), il vient :

$$4 \frac{dH_f}{dt} = - \int_{\Lambda} d^3 r \int_{\mathbb{R}^{12}} d^3 p_1 d^3 p_2 d^3 p_3 d^3 p_4 W(\underline{p}) \delta_{\underline{p}} \delta_{\epsilon} [f_1 f_2 - f_3 f_4] [\ln (f_1 f_2) - \ln (f_3 f_4)] , \quad (19)$$

ce qu'il fallait démontrer.

II.4)- Si x et y sont deux nombres réels strictement positifs, alors ou bien $x > y$, auquel cas $\ln x > \ln y$, donc $(x - y)(\ln x - \ln y) > 0$, ou bien $x < y$, auquel cas $\ln x < \ln y$, donc $(x - y)(\ln x - \ln y) > 0$, ou bien $x = y$, auquel cas $\ln x = \ln y$ et $(x - y)(\ln x - \ln y) = 0$. Dans les trois cas, donc,

$$(x - y)(\ln x - \ln y) \geq 0 .$$

II.5)- Il suit immédiatement de II.4), en posant $x = f_1 f_2$ et $y = f_3 f_4$, que l'intégrand apparaissant dans le membre de droite de l'équation (19) est positif ou nul partout dans l'espace d'intégration, de sorte que :

$$\frac{dH_f}{dt} \leq 0 .$$

L'équilibre ne peut être atteint que si f , donc H aussi, ne varie plus dans le temps, de sorte que $dH_f/dt = 0$.

II.6)- Si nous changeons le sens du temps, alors la dérivée dH_f/dt change de signe. Il y a donc incompatibilité avec le résultat précédent qui fournit $dH_f/dt \leq 0$. L'équation de Boltzmann ne peut donc pas être invariante par renversement du temps.

III)- Calcul des états d'équilibre :

III.1)- Dans la question II.5, nous avons vu qu'à l'équilibre, $dH_f/dt = 0$. Par ailleurs, l'équation (19) nous indique alors que l'équilibre n'est possible que si :

$$f_1 f_2 = f_3 f_4 \Leftrightarrow \ln f_1 + \ln f_2 = \ln f_3 + \ln f_4 \quad \forall(\vec{r}, t). \quad (20)$$

dans tous l'espace d'intégration, c'est-à-dire pour toutes les valeurs permises de \vec{r} , de t et de $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \vec{p}_4$. La présence des mesures de Dirac $\delta_{\underline{p}}$ et δ_{ϵ} impliquent que la condition (20) n'a besoin d'être vérifiée que si :

$$\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}_3 + \vec{p}_4, \quad \text{et} \quad \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} = \frac{p_3^2}{2m} + \frac{p_4^2}{2m}, \quad (21)$$

III.2)- Pour calculer quelles sont les distributions f qui obéissent à l'équation (20), compte tenu des contraintes (21), nous utilisons la technique des multiplicateurs de Lagrange. Tout d'abord, nous introduisons la fonctionnelle G :

$$G(\vec{r}, \underline{p}; t) = \sum_{i=1}^4 \varepsilon_i \left(\ln f(\vec{r}, \vec{p}_i; t) + \beta(\vec{r}, t) \left(\frac{p_i^2}{2m} - \vec{\lambda}(\vec{r}, t) \cdot \frac{\vec{p}_i}{m} \right) \right),$$

où $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -\varepsilon_3 = -\varepsilon_4 = 1$. Dans cette expression, les fonctions β et $\vec{\lambda}$ sont des paramètres auxiliaires, appelés *multiplicateurs de Lagrange*. Cette fonctionnelle est formée de la combinaison linéaire la plus générale des fonctions exprimant les contraintes précédentes. Le théorème de Lagrange nous indique que si les équations (20), compte tenu des contraintes (21), sont satisfaites, alors $\partial G / \partial \vec{p}_i = 0$ pour chaque $i = 1, 2, 3, 4$ et pour toutes les valeurs de $\vec{r}, \underline{p}, t$. Comme les quatre équations obtenues de cette façon sont identiques, au changement d'indice de \vec{p}_i près, nous obtenons :

$$\vec{\nabla}_{\vec{p}} \left(\ln f + \beta \left(\frac{p^2}{2m} - \vec{\lambda} \cdot \frac{\vec{p}}{m} \right) \right) = 0. \quad (22)$$

Cette équation différentielle équivaut à écrire que l'expression entre parenthèses est une fonction de \vec{r}, t seulement, de sorte que :

$$f(\vec{r}, \vec{p}; t) = f_0(\vec{r}, t) e^{-\beta(\vec{r}, t) (\vec{p} - \vec{\lambda}(\vec{r}, t))^2 / 2m}. \quad (23)$$

Ici, f_0 joue le rôle de constante d'intégration. Nous avons aussi utilisé l'identité $p^2/2m - \vec{\lambda} \cdot \vec{p}/m = (\vec{p} - \vec{\lambda})^2/2m - \lambda^2/2m$. Comme $\vec{\lambda}$ ne dépend pas de \vec{p} , le dernier terme est inséré dans la constante d'intégration pour constituer f_0 .

III.3)- (a) La densité de particules $\rho(\vec{r}, t)$ est définie par :

$$\rho(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p f(\vec{r}, \vec{p}; t) = f_0 \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p e^{-\beta(\vec{r}, t) (\vec{p} - \vec{\lambda})^2 / 2m}.$$

D'où, par le changement de variable $\vec{p}' = \vec{p} - \vec{\lambda}$ et grâce aux formules d'intégration des gaussiennes, il vient :

$$\rho(\vec{r}, t) = f_0(\vec{r}, t) \left(\frac{2\pi m}{\beta(\vec{r}, t)} \right)^{3/2}. \quad (24)$$

(b) Le courant de particules est défini par :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p \frac{\vec{p}}{m} f(\vec{r}, \vec{p}; t).$$

En effectuant le changement de variable $\vec{p}' = \vec{p} - \vec{\lambda}$ il vient :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = f_0 \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p' \frac{\vec{p}' + \vec{\lambda}}{m} e^{-\beta p'^2/2m}.$$

La gaussienne étant isotrope, le terme en \vec{p}' donne une contribution nulle à cette intégrale, tandis que l'autre terme redonne la densité, de sorte que :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\vec{\lambda}(\vec{r}, t)}{m} \rho(\vec{r}, t). \quad (25)$$

(c) La densité d'énergie cinétique $u(\vec{r}, t)$ des molécules est définie par :

$$u(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p \frac{p^2}{2m} f(\vec{r}, \vec{p}; t).$$

De façon similaire, le changement de variable $\vec{p}' = \vec{p} - \vec{\lambda}$ conduit à :

$$u(\vec{r}, t) = f_0 \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p' \frac{(\vec{p}' + \vec{\lambda})^2}{2m} e^{-\beta p'^2/2m} = f_0 \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p' \left(\frac{p'^2}{2m} + \vec{\lambda} \cdot \frac{\vec{p}'}{m} + \frac{\lambda^2}{2m} \right) e^{-\beta p'^2/2m}.$$

Par isotropie, le terme central s'annule. Par ailleurs, une intégrale gaussienne satisfait à l'identité suivante :

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} ds s^2 e^{-s^2}}{\int_{-\infty}^{+\infty} ds e^{-s^2}} = \frac{1}{2}.$$

L'extension en dimension 3 de cette identité conduit à :

$$\frac{\int_{\mathbb{R}^3} d^3 k k^2 e^{-k^2}}{\int_{\mathbb{R}^3} d^3 k e^{-k^2}} = \frac{3}{2},$$

car $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ et chaque contribution se ramène au cas de dimension 1. Utilisant cette identité pour le calcul de u , grâce au changement de variable $\vec{k} = \sqrt{\beta/2m} \vec{p}$, il vient¹ :

$$u(\vec{r}, t) = \left(\frac{3}{2\beta(\vec{r}, t)} + \frac{\lambda^2(\vec{r}, t)}{2m} \right) \rho(\vec{r}, t). \quad (26)$$

(d) Si nous supposons, comme dans l'énoncé, que $\rho(\vec{r}, t) = \rho > 0$ pour t quelconque et $\vec{r} \in \Lambda$. De $\vec{j} = 0$ et de l'équation (25) il suit que $\vec{\lambda} = 0$. Dans ces conditions, la relation $u = (3/2)k_B T \rho$, associée à l'équation (26), fournit :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (27)$$

En particulier, β est constante. Reportant dans l'équation (24), nous en tirons finalement l'expression de l'état d'équilibre :

$$f(\vec{r}, t) = \frac{\rho}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-p^2/2m k_B T}, \quad \forall t, \forall \vec{r} \in \Lambda. \quad (28)$$

qui n'est rien d'autre que la distribution de Maxwell-Boltzmann pour les vitesses dans un gaz.

★ ★ ★

1. On remarquera que le premier terme est la contribution thermique et le second, la contribution de l'énergie cinétique